

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yong CHE, et al.

SERIAL NO: 10/092,988

FILED: March 8, 2002

FOR: SECONDARY POWER SOURCE

GAU:

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-066658	March 9, 2001
Japan	2001-326301	October 24, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-066658

[ST.10/C]:

[JP2001-066658]

出願人

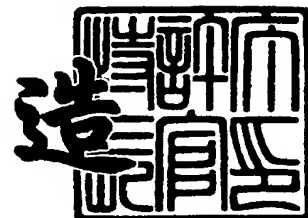
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 3月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3015200

【書類名】 特許願

【整理番号】 AG20000915

【提出日】 平成13年 3月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/058

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 車 勇

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 森本 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 対馬 学

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電源

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性炭を含む正極と、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源。

【請求項 2】

活性炭を含む正極と、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) とリチウムイオンを吸蔵・脱離しうる炭素材料とを含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源。

【請求項 3】

前記負極の炭素材料は X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.335 nm 以上 0.410 nm 以下である請求項 2 に記載の二次電源。

【請求項 4】

前記負極中のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) の割合が 20～50 質量%、前記炭素材料の割合が 80～50 質量%である請求項 2 または 3 に記載の二次電源。

【請求項 5】

前記負極と前記正極との電気容量比は 1.05～1.3 である請求項 1～4 のいずれかに記載の二次電源。

【請求項 6】

前記負極のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) の比表面積は 1.0～3.0 m^2/g である請求項 1～5 のいずれかに記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放電容量が高く、大電流での充放電サイクル信頼性に優れる二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の電気二重層キャパシタの電極には、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極が使用されている。電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液を使用すると2.5～3.0Vである。電気二重層キャパシタのエネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液の方が水系電解液より高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用した電気二重層キャパシタでもそのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の1/10以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0003】

これに対し、特開昭64-14882号公報には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折による〔002〕面の面間隔が0.338～0.356nmである炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧3.0Vの二次電源が提案されている。また、特開平8-107048号公報には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電池が提案されている。特開平9-55342号公報には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する、上限電圧4.0Vの二次電源が提案されている。

【0004】

正極に活性炭を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を用いた二次電源は、従来の正極、負極ともに活性炭を用いた電気二重層キャパシタより高電圧で作動できかつ高容量とすることができる。

また、電気二重層キャパシタ、上記二次電源以外に、高性能な二次電源としては正極にリチウム含有酸化物、負極に炭素材料を用いるリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧で作動できかつ高容量という性質を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層キャパシタに比べ著しく短い問題があった。

上記電気二重層キャパシタ以外の二次電源とリチウムイオン二次電池のいずれも上限作動電圧が4.0V以上に達するが、有効な容量が得られるのは上限電圧

から 2.7 V 付近までの電圧範囲である。2.7 V 以下では、ほとんど容量が得られないため、作動電圧 2.7 V 以下の使用に対応できない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、急速充放電が可能でエネルギー密度が高く、充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、活性炭を含む正極と、第 1 の態様としてチタン酸リチウム（以下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と略す）を活性物質として含むまたは、第 2 の態様としてリチウムイオンを吸蔵・脱離しうる炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とを混合系活性物質として含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源を提供する。

本明細書において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含む負極と集電体とを接合して一体化させたものを負極体という。活性炭を含む正極と集電体とを接合して一体化させたものを正極体と定義する。また、二次電池も電気二重層キャパシタも二次電源の 1 種であるが、本明細書では、正極に活性炭を含み、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および／または、炭素材料を含む特定の構成の二次電源を単に二次電源という。

【0007】

スピネル型結晶構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で示されるチタン酸リチウム材料は、充放電電位は Li^+/Li 電位に対して 1.5 V 付近にあり、一方、正極の活性炭は Li^+/Li 電位に対して 4.0 V～4.2 V まで分極が可能であるため、活性炭正極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極とを組み合わせた新たな二次電源系の上限作動電圧は 2.5 V～2.7 V 級であり、下限は 1.5 V である。

炭素材料へのリチウムイオンの吸蔵、脱離反応は Li^+/Li 電位に対して主に 1.0～0 V の範囲で起こり、1.0 V 以上ではほとんど容量の取れない電位である。

一方、電気二重層キャパシタの場合、正負極ともに活性炭であり、2.7 V ま

で充電した時に、正負極の活性炭質量あたりの放電容量は約 30 mA h / g である。一方、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 質量あたりの放電容量は約 150 mA h / g であり、ほぼ活性炭の 5 倍に相当する。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は充放電時の電位変化が非常に平坦であり、二次電源の容量を最大限に引出すことができるため、電気二重層キャパシタより高エネルギー密度が得られる。

【0008】

上述したように正極の活性炭は Li^+ / Li 電位に対して 4.2 V まで分極が可能であるため、活性炭正極と炭素材料単独の負極とを組み合わせた場合、有効な作動電圧範囲は 4.2 ~ 2.5 V である。炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ との混合系材料を負極として用いて、活性炭の正極と組み合わせた新たな二次電源は 4.2 ~ 1.5 V までの広い電圧範囲で作動可能であり、従来の正負極ともに活性炭を用いた電気二重層キャパシタより高電圧かつ高容量とすることができる。

【0009】

リチウムイオン二次電池は、正極はリチウム含有遷移金属酸化物を主体とする電極、負極はリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする電極であり、充電によりリチウムイオンが正極のリチウム含有遷移金属酸化物から脱離し、負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料へ吸蔵され、放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが吸蔵される。したがって、本質的には電解液中のリチウムイオンは電池の充放電に関与しない。

【0010】

一方、本発明の二次電源は、充電により電解液中のアニオンが正極の活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうるチタン酸リチウムへ吸蔵される。そして放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極ではアニオンが脱着する。すなわち、本発明の二次電源では充放電に電解液の溶質が本質的に関与しており、リチウムイオン電池とは充放電の機構が異なっている。そしてリチウムイオン二次電池のように、正極活性物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離することがなく、リチウムイオンの吸蔵、脱離にともなう正極の劣化が起こらない。

【0011】

また、リチウムイオン二次電池の場合、充放電を行う際、負極の炭素材料の層間へのリチウムイオンの吸蔵、脱離に伴って、炭素結晶の Lc 方向の寸法変化が起きる。この寸法変化により炭素表面の被膜が破壊されることや、炭素粒子間の接合を緩めることなどの不具合が発生し、セルの容量の低下や抵抗の上昇の原因になる。そこで、本発明の第 1 の態様は負極に、リチウムの吸蔵脱離に伴う寸法変化がほとんどないスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムを用いることによって、炭素負極に起因する劣化を防ぐことができる。本発明の二次電源は充放電サイクルによる劣化が非常に少なく、長期的信頼性に優れている。

【 0 0 1 2 】

安定したサイクル特性を得るためには、負極の作動電位を Li^+ / Li 電位に対して 1.5 V 付近に維持する必要がある。なぜなら、負極が過充電された場合、電位が 1.5 V 以下に低下し、1.0 V より低い電位になると、電解液の分解を引起し、容量の低下が起こる。負極の過充電を防ぐためには正極の容量より負極の容量を大きく設定する必要がある。具体的には負極と正極の容量比（負極の容量 / 正極の容量）を 1.05 ~ 1.3 の範囲にすることが好ましい。上記容量比を 1.05 より小さくすると、大電流充電時 $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極内の Li イオンの拡散が電流に追いつかなくなると負極近傍の電位が低下し、電解液の分解を引起す。また、容量比を 1.30 より大きくすると、二次電源全体のエネルギー密度が低下することになる。上述したように、活性炭と $Li_4Ti_5O_{12}$ では質量あたりの放電容量が $Li_4Ti_5O_{12}$ の方が約 5 倍大きいので上記容量比となるように正極中の活性炭の量と負極中の $Li_4Ti_5O_{12}$ の量を調整すればよい。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 2 の態様において本発明者らは鋭意研究により、炭素材料と $Li_4Ti_5O_{12}$ との混合系を負極として用いると負極による劣化を最小限にすることができ、炭素材料や $Li_4Ti_5O_{12}$ のいずれかを単独で用いた負極の場合よりも充放電サイクル特性が向上することを見出した。その機構についてはまだ明白ではないが、炭素材料と $Li_4Ti_5O_{12}$ のそれぞれの吸蔵脱離反応が起こる電位は相手材料にとって不可逆反応の起こりうる電位範囲にあるため、可逆な吸蔵

脱離反応が先行し、負極全体のクーロン効率を向上することにより充放電サイクル特性が改善されたと考えられる。

【0014】

本発明の第2の態様において混合系の負極の活性物質中の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の割合が20～50質量%であることが好ましい。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の質量単位の理論容量は約150mAh/gであり、炭素材料の質量単位理論容量(>300mAh/g)の半分以下である。50質量%より多い $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を混入すると、全体の高容量化に悪影響する。20質量%より少ないと、混合系によるサイクル特性を向上する効果があらわれにくい。

混合系負極中の炭素材料は特に限定されず、X線広角回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が0.335～0.410nmの炭素材料が好ましく使用できる。特に充放電に伴う寸法変化が小さく、プロピレンカーボネート(以下PCと略す)を主体とする電解液でも安定であることから d_{002} が0.345～0.390nmである炭素材料が好ましく、なかでも d_{002} が0.370～0.380nmである難黒鉛化炭素が好ましい。

【0015】

また、本発明における電解液の溶媒としては、PC、エチレンカーボネート(以下ECと略す)、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタン等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合溶媒として使用できる。なかでも、正極の活性炭との相性や、耐電圧の安定性および低温特性などの点では、主溶媒として、PCが好ましい。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極または、難黒鉛化炭素と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ との混合系負極を使用する場合は、PC溶媒中、難黒鉛化炭素の負極上での典型的なPCの電気分解が起こらないため、PC主溶媒の電解液中でも安定な充放電サイクル特性が得られる。

【0016】

本発明における有機電解液に含まれるリチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 からなる群から選ばれる1種以上

が好ましい。電解液中のリチウム塩の濃度は0.1~2.5 mol/L、さらには0.5~2 mol/Lが好ましい。

【0017】

本発明における正極に含まれる活性炭は、比表面積が800~3000 m^2/g であることが好ましい。活性炭の原料、賦活条件は限定されないが、例えば原料としては、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、賦活方法としては水蒸気賦活法、熔融アルカリ賦活法等が挙げられる。特にやしがら又はフェノール樹脂を原料として水蒸気賦活して得られる活性炭が好ましい。正極の抵抗を低くするために、正極中に導電材として導電性のカーボンプラック又は黒鉛を含ませておくのも好ましく、このとき導電材は正極中に0.1~20質量%含まれることが好ましい。

【0018】

正極体の作製方法としては、例えば活性炭粉末と導電材との混合物にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを混合し、混練した後シート状に成形して正極とし、これを集電体に導電性接着剤を用いて固定する方法がある。また、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリイミド等を溶解したワニスに活性炭粉末と導電材粉末とを分散させ、この液をドクターブレード法等によって集電体上に塗工し、乾燥して得てもよい。正極中に含まれるバインダの量は、正極体の強度と容量等の特性とのバランスから1~20質量%であることが好ましい。

【0019】

本発明において、負極に用いる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は例えば LiOH と TiO_2 をモル比4:5となるように混合し、その混合物を700℃から900℃までの温度で酸素雰囲気中10時間焼成して得たものが使用できる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の比表面積が1.0~3.0 m^2/g のものが好ましい。1.0 m^2/g より小さいものは、電極反応に寄与する有効面積が小さく、大電流による充放電に対応できないことがある。一方、3.0 m^2/g より大きくなると、活性表面が大きくなり、表面での有機電解液の分解によるクーロン効率の低下が起こるおそれがある。

本発明における負極体は、正極同様 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にカーボンブラックや、気相成長炭素繊維材料等の導電材と混合し、ポリテトラフルオロエチレンをバインダとして混練してシート状に成形して負極を形成し、導電性接着剤を用いて集電体に接着させて得ることができる。

【0020】

本発明の第2の態様における負極体は、正極同様炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と必要により用いられる導電材とをポリテトラフルオロエチレンをバインダとして混練してシート状に成形して負極を形成し、導電性接着剤を用いて集電体に接着させて得ることができる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドをバインダとし、バインダとなる樹脂又はその前駆体を有機溶媒に溶解させた溶液に前記炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と必要により用いられる導電材とを分散させ、集電体に塗工し、乾燥させて得る方法もある。これらの方法の中でも集電体に塗工する方法がより好ましい。

【0021】

集電体に前記溶液を塗工して負極体を得る方法において、バインダとなる樹脂又はその前駆体を溶解させる溶媒は限定されないが、バインダを構成する樹脂又はその前駆体を容易に溶解でき、入手も容易であることからN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）が好ましい。ここで、ポリフッ化ビニリデンの前駆体、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体とは、加熱することにより重合してそれぞれポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドとなるものをいう。

本発明において、負極における炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ との混合系活物質とバインダとの質量比は70：30～96：4が好ましい。バインダが30質量%より多いと、負極容量が小さくなる。バインダが4質量%未満であると、バインダとしての効果が弱くなり、負極と集電体との剥離が多くなる。

【0022】

【実施例】

次に、例1～例8により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

なお、例 1～例 8 の素子の作製及び測定は、すべて露点が -60°C 以下のアルゴングローブボックス中で行った。

〔例 1〕

LiOH と TiO_2 をモル比 4 : 5 となるように混合し、その混合物を 800°C で酸素雰囲気中 10 時間焼成して、合成した比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末 80 質量%、気相成長炭素繊維 10 質量%、及びバインダとしてポリテトラフルオロエチレン 10 質量% からなる混合物を、エタノールを加えて混練し、圧延した後 150°C で 2 時間真空乾燥して厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ の電極シートを得た。これをさらにロールプレス機でプレスし、負極の面積を $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 、厚さを $50\text{ }\mu\text{m}$ とし、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いて銅箔に接合し、減圧下 150°C で 10 時間熱処理し、負極体とした。

【0023】

次に、フェノール樹脂を原料として水蒸気賦活法によって得られた比表面積 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭 80 質量%、導電性カーボンブラック 10 質量%、及びバインダとしてポリテトラフルオロエチレン 10 質量% からなる混合物を、エタノールを加えて混練し、圧延した後、 200°C で 2 時間真空乾燥して厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の電極シートを得た。この電極シートから $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 200\text{ }\mu\text{m}$ の電極を得て、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いてアルミニウム箔に接合し、減圧下 260°C で 10 時間熱処理し、正極体とした。

上記正極体と上記負極体とを、ポリプロピレン製セパレータを介してそれぞれの電極面を対向させ、挟持板で挟持して素子を作製した。PC とエチルメチルカーボネートと（質量比 1 : 1）の混合溶媒を用い、 LiBF_4 を 1 mol/L の濃度で溶解した溶液を電解液とし、前記素子を十分に含浸させて、 2.8 V から 1.0 V までの範囲で初期容量を測定した。その後、充放電電流 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で、 2.7 V から 1.5 V までの範囲で充放電サイクルを行い、2000 サイクル後の容量を測定し、容量の変化率を算出した。結果を表 1 に示す。

【0024】

〔例 2〕

LiOH と TiO_2 をモル比 4 : 5 となるように混合し、その混合物を 850

℃で酸素雰囲気中10時間焼成して、合成した比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ 粉末を得た以外、例1と同様に負極体と正極体を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【例3】

LiOH と TiO_2 をモル比4:5となるように混合し、その混合物を650℃で酸素雰囲気中10時間焼成して、合成した比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ 粉末を得た以外、例1と同様に負極体と正極体を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0025】

【例4】

LiOH と TiO_2 をモル比4:5となるように混合し、その混合物を650℃で酸素雰囲気中10時間焼成して、合成した比表面積が $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ 粉末を得た以外、例1と同様に負極体と正極体を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【例5（比較例）】

正負極ともに活性炭を用い、例1の正極の組成および作製法と同様に同じ負極体及び正極体を作製し例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【例6】

LiOH と TiO_2 をモル比4:5となるように混合し、その混合物を800℃で酸素雰囲気中10時間焼成して、合成した比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ 粉末30質量部と面間隔d002が 0.380 nm の難黒鉛化炭素材料40質量部と導電材として気相成長炭素繊維10質量部を混合した混合物をポリフッ化ビニリデン20質量部をNMPに溶解した溶液に分散させて、銅からなる集電体に塗布して乾燥し、集電体上に負極を形成した。これをさらにロールプレス機でプレスし、負極の面積を $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 、厚さを $30 \mu \text{m}$ とし、減圧下で150℃で10時間熱処理し、負極体とした。

次に、フェノール樹脂を原料として水蒸気賦活法によって得られた比表面積 $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の活性炭80質量%、導電性カーボンブラック10質量%、及び

バインダとしてポリテトラフルオロエチレン 1 0 質量% からなる混合物を、エタノールを加えて混合し、圧延した後、2 0 0 °C で 2 時間真空乾燥して厚さ 2 0 0 μ m の電極シートを得た。この電極シートから 1 c m \times 1 c m \times 2 0 0 μ m の電極を得て、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いてアルミニウム箔に接合し、減圧下 2 6 0 °C で 1 0 時間熱処理し、正極体とした。

【 0 0 2 7 】

上記正極体と上記負極体とを、ポリプロピレン製セパレータを介してそれぞれの電極面を対向させ、挟持板で挟持して素子を作製した。PC とエチルメチルカーボネートと（質量比 1 : 1）の混合溶媒を用い、 LiBF_4 を 1 m o l / L の濃度で溶解した溶液を電解液とし、前記素子を十分に含浸させて、4 . 2 V から 1 . 0 V までの範囲で初期容量を測定した。その後、充放電電流 1 0 m A / c m² で、4 . 0 V から 1 . 5 V までの範囲で充放電サイクルを行い、2 0 0 0 サイクル後の容量を測定し、容量の変化率を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

〔例 7（比較例）〕

面間隔 0 . 3 3 7 n m の黒鉛（炭素材料）7 0 質量部と導電材としての気相成長炭素繊維 1 0 質量部を混合した混合物をポリフッ化ビニリデン 2 0 質量部を NMP に溶解した溶液に分散させて、銅からなる集電体に塗布して乾燥し、集電体上に負極を形成した以外、初期容量の測定は 4 . 2 V から 2 . 7 5 V までの電圧範囲、充放電電流 1 0 m A / c m² で 4 . 0 V から 2 . 7 5 V までの範囲で充放電サイクルを行った以外、例 6 と同様に素子を作製し評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

〔例 8〕

比表面積が 2 . 0 m² / g の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末 4 0 質量部と面間隔 0 . 3 8 0 n m の難黒鉛化炭素材料 3 0 質量部と導電材として気相成長炭素繊維 1 0 質量部を混合した混合物をポリフッ化ビニリデン 2 0 質量部を NMP に溶解した溶液に分散させて、銅からなる集電体に塗布して乾燥し、集電体上に負極を形成した以外、例 6 と同様に素子を作製し評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

表 1

	初期容量 (m A h)	容量変化率 (%)
例 1	2. 1 3	- 6. 6
例 2	2. 0 4	- 6. 7
例 3	1. 8 7	- 1 4. 6
例 4	2. 0 8	- 1 8. 2
例 5	1. 4 5	- 6. 8
例 6	2. 5 2	- 5. 8
例 7	2. 2 4	- 2 4. 8
例 8	1. 9 8	- 6. 2

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明の第 1 の態様によれば、容量が大きく、かつ急速充放電サイクル信頼性の高い 2. 7 V 級二次電源を提供できる。

本発明の第 2 の態様によれば、作動電圧範囲が広く、容量が大きく、耐電圧が高く、かつ急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量が大きく、急速充放電サイクル信頼性に優れた二次電源の提供。

【解決手段】 活性炭を含む正極と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、またはリチウムイオンを吸蔵・脱離しうる炭素材料と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ との混合系の負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成13年 4月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 66658

【補正をする者】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 車 勇

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 森本 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 對馬 学

【その他】 誤記の理由は、連絡の際の錯誤です。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社